CHEMICZNY ILOŚCIOWY ROZBIÓR

WODY MINERALNÉJ WYSSOWSKIÉJ

dokonany i opisany

PRZEZ

Karola Trochanowskiego
asystenta chemii w Uniwersytecie Jagiellońskim.

W KRAKOWIE,
W DRUKARNI UNIWERSYTETU JAGIELLOŃSKIEGO,
pod zarządem Ignacego Stelcla
1879.

CHEMICZNY ILOŚCIOWY ROZBIÓR

WODY MINERALNÉJ WYSSOWSKIÉJ

dokonany i opisany

PRZEZ

Karola Trochanowskiego
asystenta chemii w Uniwersytecie Jagiellońskim.

W KRAKOWIE,
W DRUKARNI UNIWERSYTETU JAGIELLOŃSKIEGO,
pod zarządem Ignacego Stelcla
1879.

Osobne odbicie ze Sprawozdań Komisyi fizyjogr. Tom XIII.

Jeżeli wszelkie rozbiory wód studziennych, źródlanych i rzécznych, używanych czyto do picia, czy do gotowania, czy do innych celów gospodarstwa lub przemysłu mają niezaprzeczoną wartość pod względem higijenicznym, geologicznym i ekonomicznym, to o ileż większéj doniosłości i wagi muszą być rozbiory wód mineralnych, jeżeli się rozchodzi o użycie tychże w celach leczniczych.

Mając to na uwadze, sądziłem, że może dobrze zużyję wolny czas poświęcając go rozbiorowi wód mineralnych pewnéj miejscowości, o których istnieniu w Galicyi saméj, gdzie one właśnie się znajdują, okoliczni zaledwo mieszkańcy wiedzą; chociaż w wielu wypadkach może skuteczniéj dałyby się użyć, niż inne, których użycie połączone jest z wielkiémi kosztami i niedogodnościami. Nie małym także bodźcem do niniejszéj pracy była ta okoliczność, iż dokonany i opisany przezemnie rozbiór będzie piérwszym rozbiorem rzeczonych wód mineralnych.

Mam tu na myśli wieś Wyssową, miejscowość położoną na saméj granicy Węgier a Galicyi, w powiecie gorlickim, do któréj dojeżdża się z gościńca od Ropy przez wsie Klimkówkę, Łosie Ruskie, Uście, Hańczową, obecnie bitym gościńcem poprowadzonym wzdłuż rzéki Ropy. W północno-wschodniéj stronie wsi wspomnianéj, na równinie otoczonéj z dwóch stron lasem, znajduje się kilkanaście źródeł mineralnych; a że zbyt blisko są siebie położone to jest powodem, że ich skład chemiczny niewiele się różni między sobą; ztąd téż i użytek ich niebardzo może być różnorodny. Dawniéj częściéj i liczniéj zwiedzane były zdroje wyssowskie, kiedy były jeszcze własnością Sembratowiczów i Wójcikiewicza; a chorzy ciesząc się polepszoném zdrowiem z zadowoleniem wracali do domu. W roku 1857 nabył je na własność Izaak Lando z Bardyjowa, który oprócz ocembrowania dwóch przez siebie w roku 1858 odkrytych źródeł nie poczuwa się zupełnie do powinności w jakimkolwiek kierunku dbać o porządek i należyte utrzymanie

zdrojów. A jeżeli zaniedbanie jakiegokolwiek zakładu kąpielowego przez dłuższy czas wystarcza, aby przywieść takowy do upadku, to ta okoliczność najniekorzystniéj wpłynęła na zdroje wyssowskie, niemające najmniejszéj opieki ani ze strony właściciela, Izaaka Lando, ani ze strony lékarza; do tego niemało przyczyniło się ich geograficzne położenie między Krynicą, Bardyjowem i Szczawnicą. I nic téż dziwnego, że teraz tylko z sąsiednich okolic dotknięci słabością odwiédzają je latem, ale i tych liczba z każdym rokiem się zmniejsza. Wprawdzie znośne urządzenie zdrojów, zbudowanie kilku domów mieszkalnych pociągnęłoby za sobą niemałe koszta, wszakże te w krótkim czasie wróciłyby się z procentem nowemu właścicielowi, zważywszy, że wielu zawsze znalazłoby się pacyjentów, dla których kąpiele szczawnickie lub inne zbyt są drogie, a którzyby chętnie obeszli się bez większych wygód i konfortu kąpielowego, byleby o kosztach szczuplejszych zarówno skutecznie odbyć kuracyję.

Zakład kąpielowy składał się przed kilkunastu laty *a*) z zabudowania przeznaczonego na mieszkanie przybyłych gości; *b*) z zabudowania na ogrzéwanie wody na kąpiel; *c*) z łazienek drewnianych obejmujących 20—30 wanien. Piérwsze zabudowanie nawiedzone ogniem znikło z widowni; z drugiego pozostały cztéry ściany drewniane i wmurowany kocioł, który w czasie ogrzéwania w nim wody szczególnie podczas dészczu bywa przykrywany déskami; z łazienek zaś, o ile teraz zauważyłem, pozostała tylko mniejsza połowa, ale i ta znajduje się w opłakanym stanie; kąpiący się bowiem narażeni są na wszelkie niewygody.

Co się tyczy samego zdrojowiska, to miało ono składać się z 11 źródeł, wszelako zauważyłem tylko ośm. Z tych sześć *a*, *b*, *h*, *e*, *g*, *f*, znajduje się na przestrzeni kilku sążni, z pomiędzy których zdrój *a*, (najdawniejszy) i *b*, ujęte są w kadłuby drewniane, średnicy pół metra i nakryte drewnianym dachem. Głębokość słupa wody w jednym i drugim kadłubie wynosi 1 $^1/_2$ metra. Cztéry inne *g*, *h*, *e*, *f*, nie są ani ujęte w kadłub, ani nakryte, pozostają w zupełném zaniedbaniu. Z każdego z tych zdrojow, wyjąwszy zdroju *b*, odpływa woda drewnianą rynienką do wspólnego zbiornika w kształcie czworoboku, z którego często zamiast z odpowiedniego źródła czerpano wodę na kąpiel, przenosząc takową w konwiach na kocioł i do wanien. W stronie wschodniéj, w odległości 100 kroków od piérwszych sześciu źródeł w pobliskiéj olszynce nad potokiem znajdują się jeszcze dwa źródła odkryte dopiéro przez samego Izaaka Lando w roku 1858. Oba nakryte są dachem, a piérwsze, noszące powszechnie nazwę „Szczawy“, które nazwę literą *c*, ocembrowane jest deskami, drugie niby siarczane (*f*) zupełnie zaniedbane.

Doświadczenia wykonane u każdego źródła zosobna z świéżo zaczerpaną wodą wykazały, co następuje.

Papiérki lakmusowe czerwone zanurzone w wodzie z każdego zdroju przybrały barwę niebieską, która dowodziła alkalicznego oddziaływania tychże wód.

Kwas chlorowodowy dodany do wody sprawił silne burzenie, gaz uwalniający się w bańkach był bez woni i barwy, wykazuje więc obecność kwasu węglowego. Woda gipsowa sprawiła silny osad biały, rozpuszczający się w nadmiarze wody zdrojowéj.

Azotan srébrowy w wodzie zaprawionéj kwasem azotowym, wolnym od chloru, wywołał osad biały sérowaty, rozpuszczający się w amoniaku, co dowodzi obecności chloru; najobfitszym był osad w zdroju *b*.

Chlorek barowy w rozczynie kwaśnym, nawet w większéj ilości wody i po dłuższym czasie, nie sprawił najmniejszego osadu, co świadczy o nieobecności kwasu siarkowego, którego także nie wykryto w pracowni chemicznéj po odparowaniu przeszło jednego litra wody badanéj. Również nie wyśledzono kwasu azotowego, ani przy źródle, ani w pracowni chemicznéj, za pomocą siarkanu żelazawego lub rozczynu indychtu i zgęszczonego kwasu siarkowego.

Szczawian amonowy i amoniak sprawił osad biały, który wskazywał na obecność wapna. Siarczek sinowo-potasowy w wodzie zaprawionéj kwasem siarkowym sprowadził zabarwienie czerwone, pochodzące od żelaza. Zabarwienie najsilniejsze było w zdroju *a*, i *c*, w których i za pomocą żelasinku potasowego stwierdzono z wszelką pewnością obecność żelaza.

Kwas garbnikowy i galasowy wywołał również zabarwienie fiołkowo-niebieskie. Mniéj wybitne było zabarwienie w zdroju *b*, *f* i *d*, Papiérki napojone octanem ołowianym włożone do kolby w ten sposób, iżby w czasie gotowania w niéj wody para téjże uchodząca na nie mogła działać, nie szczerniały, co dowodziło nieobecności kwasu siarkowodowego; również nie można było za pomocą nitroprusydku sodu wyśledzić siarczków metali rozpuszczalnych w wodzie. W końcu nie wykryto ani amoniaku za pomocą od czynnika Nesslera, ani kwasu azotowego zapomocą kleiku skrobi z jodkiem potasu i rozcieńczonym kwasem siarkowym. Poszukiwania litu, jodu i bromu, wymagającego znacznéj ilości wody, zaniechano.

Fizyczne własności wody.

a) Obfitośc zdroju *a* i *b*.

W tym celu wyczerpano wodę ze zdroju prawie zupełnie do dna, w godzinę niespełna wypełnił się kadłub wodą pod rynienkę; a że kadłub nie mógł zawiérać więcéj nad 200 litrów wody, przeto ilość wody w 24 godzinach wynosi mniéj więcéj 5000 litrów. Woda w takiéj ilości nie wystarczyłaby na znaczniejszą ilość kąpieli, dlatego w pobliżu urządzono zbiornik, którego wodą posługiwano się w razie potrzeby.

b) Ciepłota wody.

Ciepłotę wody oznaczono za pomocą ciepłomierza Kappellera w stopniach Celsyjusza. Oznaczenie uskuteczniono z rana koło godziny 8méj, w południe o 12téj, wieczorem koło 7méj; a z trzech oznaczeń wzięto średnią:

1)

	Z rana	w południe	wieczorem	Średnia	Uwaga:
Zdrój *a*	9°8	9°8	9°8	9°8	Z rana przy ciepłocie pow. 16°
„ *b*	11°8	11°8	10°2	11°6	w południe 22°
„ *c*	10°3	12°3	10°2	11°16	wieczorem 17°
„ *d*	11°4	16°1	14°2	12°43	
„ *e*	13°1	10°4	11°	11°5	

c) Ciężar gatunkowy.

Oznaczenie ciężaru gatunkowego o tyle jest ważne, iż przedstawia rozróżniającą oznakę dla chemicznego rozbioru; albowiem zmiana ciężaru gatunkowego wody mineralnéj w przybliżeniu znamionuje zmianę w składnikach stałych. Ciężar gatunkowy oznaczono zapomocą piknometru w sposób znany.

2) Ciężar gatunkowy wody ze zdroju *a*. 1·0043.
„ „ „ „ „ *b*. 1·0088.
„ „ „ „ „ *c*. 1·0042.
„ „ „ „ „ *d*. 1·0018.
„ „ „ „ „ *e*. 1·0024.

d) Barwa, przeźroczystość, smak i zapach wody.

Woda ze zdroju *a* i *c* zupełnie jest czysta, przeźroczysta, bez zapachu i smaku kwaskowatego; ze zdroju b w kadłubie wydaje się nieco mętnawą, naczerpana do szklanki staje się przeźroczystą. Woda z innych zdrojów z powodu różnych nieczystości jak liści, wodorostów, drzewa zbutwiałego jest zupełnie nieczystą.

Rozbiór ilościowy.

a) Oznaczenie całkowitéj ilości składników stałych zawartych w wodach; *b*) całkowitéj ilości węglanu sodowego.

Flaszkę wody pojemności 1 $^1/_2$ litra odparowano w misce platynowéj poprzednio odważonéj, popłukując flaszkę starannie wodą przekroploną, w łaźni wodnéj do suchości. Pozostałość suszono następnie w łaźni powietrznéj w ciepłocie 180° C. nie przechodzącéj tak długo. dopóki ostatnie dwa odważenia nie zgadzały się ze sobą. Przybytek po strąceniu ciężaru miski przypadał na składniki stałe zawarte w odważonéj ilości wody, ztąd obliczano ilość tychże na 1000 części wody.

b) Ilość składników stałych posłużyła następnie do oznaczenia węglanu sodowego. Pozostałość z miski platynowéj po odważeniu zebrano na sączek, wymyto 5—6 razy wodą gorącą. Do rozczynu zaprawionego poprzednio kilku kroplami obojętnego rozczynu lakmusu, doléwano częściowo normalnego kwasu solnego w małym nadmiarze, gotowano następnie 15—20 minut dla wydalenia bezwodnika węglowego, nadmiar kwasu solnego odmiareczkowano normalnym ługiem sodowym; z ilości pozostałych centymetrów sześciennych kwasu solnego

obliczono ilość węglanu sodowego, wiedząc, iż 1. c. sz. kwasu solnego normalnego odpowiada 0·053 grm. węglanu sodowego.

3)

	Ilość składników stałych	Ilość węgl. sodowego
W zdroju *a.*	3.63545 grm.	1·88449 grm.
„ „ *b.*	8·11658 „	4·57920 „
„ „ *c.*	3·45965 „	1·92673 „
„ „ *d.*	1·68625 „	0·77804 „
„ „ *e.*	1·94903 „	0·78440 „

Wypadki obliczono na 1000 części wody.

c) Oznaczenie chloru.

Chlor, o ile wiadomo z chemii rozbiorowéj, oznaczać można w wodach mineralnych w sposób dwojaki: *a*) zapomocą miareczkowania mianowanym rozczynem azotanu srébrowego z rozczynu obojętnego, *b*) zapomocą wagi, po poprzedniém strąceniu chloru azotanem srébrowym z rozczynu kwaśnego. Ponieważ wszystkie wody mineralne wyssowskie oddziałują zbyt alkalicznie, dlatego zastósowanie piérwszéj metody ilościowego oznaczenia chloru godziłoby się, ściśle biorąc, wykluczyć z następującego powodu. Chcąc bowiem według niéj oznaczyć chlor, należałoby się poprzednio wodę alkalicznie oddziaływającą zobojętnić kwasem azotowym wolnym od chloru, dolewając go kroplami. Zobojętnienie tego rodzaju w skutek próbowania papiérkami lakmusowémi pociągnąć musi za sobą utratę wody, a wskutek téjże niezupełnie zgodne wyniki. Mimo téj ujemnéj strony oznaczono przecież chlor w wodach wyssowskich powyższą metodą (miareczkowaniem), lecz w sposób nieco odmienny. Przy zmniejszonéj ilości chlorków (o ile można było się przekonać z rozbioru jakościowego) odparowano 250—500 grm. wody do małéj pozostałości, zakwaszono kwasem azotowym, wolnym od chloru, nadmiar kwasu azotowego zobojętniono chemicznie czystym, wolnym od chloru, węglanem wapniowym, odsączono, wodę oddziaływającą obojętnie miareczkowano w sposób następujący. Rozczyn zaprawiono kilku kroplami obojętnego chromanu potasowego, w kraplano-miareczkowany rozczyn azotanu srébrowego, dopóki ostatnia kropla nie wywołała zabarwienia słabo czerwonego. Z ilości wypotrzebowanych c. sz. azotanu srébrowego obliczono ilość chloru, wiedząc, iż 1 c. sz. azt. srébr. = 0·003546 gr. chloru. W wodzie ze zdroju *b.* oznaczono chlor i metodą drugą t. j. za pomocą wagi, celem przekonania się, o ile wypadki otrzymane z oznaczenia powyżéj opisaną metodą będą się różnić od wypadków otrzymanych z oznaczenia za pomocą wagi. Oznaczenie wykonano w sposób następujący. 500 grm. wody, po zakwaszeniu kwasem azotowym, odparowano do małéj pozostałości, odsączono, popłukując dokładnie wodą przekroploną miskę i sączek. W odsączu strącono chlor azotanem srébrowym w postaci chlorku srébrowego (AgCl.), zebrano go następnie na sączek, wymyto wodą gorącą dla oddalenia azotanu

srébrowego i silnie wysuszono. Osad zebrano do tygla porcelanowego, a sączek, o ile możności, uwolniony od osadu, spalono na przykrywce tygla; popiół z sączka wrzucono do osadu i ogrzéwano osad, dopóki tenże nie zaczął się topić na krawędzi tygla. Po wystudzeniu, odważeniu, strąceniu ciężaru tygla i popiołu sączka, reszta przypadała na chlorek srébrowy, z którego obliczono ilość chloru odpowiednią ilości odważonéj wody. Tą metodą oznaczona ilość chloru zgadzała się zupełnie z ilością otrzymaną z piérwszego oznaczenia, różnica bowiem wynosiła niespełna 0·003 grm.

Jeżeli więc metoda miareczkowania chloru w wodach mineralnych, nawet alkalicznych, w sposób powyżéj opisany, daje zupełnie zgodne wypadki z wypadkami otrzymanémi z oznaczenia za pomocą wagi, dlatego ośmielę się przypuścić, że może dla oszczędności na czasie byłoby o wiele dogodniéj, poniekąd może nawet bezpieczniéj, oznaczać chlor w wodach mineralnych za pomocą miareczkowania, a powtóre porzucić myśl, jakoby w wodach mineralnych, zwłaszcza alkalicznych, można było tylko za pomocą wagi z wszelką dokładnością oznaczać chlor. Doświadczenie niniejsze oparto na kilkunastu próbach.

4)

	Ilość chloru	Ilość chlorku sodu odpowiednia znalezionéj ilości chloru
W zdroju . . . *a.*	0·641826 grm.	1·05812 grm.
a) wagą . . . } *b.*	1.56206 „	} 2·608501 „
b) miareczkowaniem } *b.*	1·56591 „	
„ „ . . . *c.*	0·657783 „	1·084430 „
„ „ . . . *d.*	0·267730 „	0·441125 „
„ „ . . . *e.*	0·317367 „	0·522310 „

Wypadki obliczono na 1000 części wody.

d) Oznaczenie α) kwasu krzemowego, β) niedokwasu baru, γ) żelaza, δ) niedokwasu wapniu, ε) magnezyi.

Z ilości wody zdrojowéj, odważonéj do oznaczenia wymienionych składników, odlano przynajmniéj połowę do kolby szklannéj. Wodę w kolbie jakoteż drugą połowę pozostałą we flaszkach zakwaszono kwasem solnym, wolnym od żelaza, zatkano flaszki korkami, a kolbę nakryto szkłem zégarkowém i pozostawiono je w ciepłém miejscu, dopóki nie zniknął wszelki ślad burzenia. W ten sposób zakwaszoną wodę podparowano w misce platynowéj z początku na łażni piaskowéj do małéj pozostałości. Pozostałość zaprawiono kilku kroplami kwasu siarkowego celem wydzielenia baru w odmianie nierozpuszczalnéj w kwasach i parowano ją na łażni wodnéj do suchości, dopóki nie przestały wywięzywać się białe dymy kwasu solnego. Pozostałość mniéj więcéj białą oblano kilku kroplami zgęszczonego kwasu solnego i wodą przekropłoną; po półgodzinném ogrzéwaniu wydzielony osad kwasu krzemowego wraz z siarkanem barowym, zebrano na sączek i wymyto

wodą gorącą. Wysuszony i wyżarzony osad w tyglu platynowym odważono, po strąceniu ciężaru tygla i popiołu sączka, obliczono ilość kwasu krzemowego i siarkanu barowego.

β) Oznaczenie niedokwasu baru.

Osad kwasu krzemowego i siarkanu barowego stopiono na silnym ogniu w tyglu platynowym, z poczwórną ilością węglanu sodowego. Po wystudzeniu tygla pozostałość zebrano na sączek, wymywano tak długo wodą letnią, dopóki odsącz, po zakwaszeniu kwasem solnym, nie przestał sprawiać osadu białego. Pozostały na sączku węglan barowy rozpuszczono w kilku kroplach kwasu solnego, w odsączu wydzielono bar kwasem siarkowym. Osad zebrano na mały sączek, wymyto starannie wodą gorącą, wysuszono i wyżarzono w tyglu platynowym. Z ilości siarkanu barowego obliczono niedokwas baru. Od całkowitéj zaś ilości kwasu krzemowego + siarkan barowy odjęto znalezioną ilość siarkanu barowego, reszta przypadała na kwas krzemowy zawarty w odważonéj ilości wody zdrojowéj. W ten sposób oznaczono niedokwas baru w zdroju c.

γ) Oznaczenie niedokwasu żelaza.

Odsącz pochodzący od kwasu krzemowego zagęszczono w razie potrzeby przez podparowanie, a po zobojętnieniu go amoniakiem wydzielono z niego żelazo i glin siarczkiem amonu, odsączono, przesącz (α) zachowano do oznaczenia dalszych składników. Osad siarczku żelaza i wodnika glinowego zebrany na sączku rozpuszczono w kwasie chlorowodowym, w przesączu po zniszczeniu kwasu siarkowodowego i dolaniu kilku kropel kwasu azotowego wydzielono żelazo wraz z glinem, amoniakiem. Ciecz wraz z osadem gotowano aż do zupełnego wydalenia amoniaku, osad zebrano na sączek, wymyto wodą gorącą, przesącz (β), mogący zawiérać ślady wapna, złączono z przesączem α. Zebrane wodniki na sączku rozpuszczono powtórnie w kwasie chlorowodowym, a rozczyn, po zniszczeniu kwasu siarkowego, celem dokładnego oddzielenia żelaza od glinu, zaprawiono czystym kwasem winowym, w takim nadmiarze, aby dodany amoniak nie sprawiał osadu; strącono następnie z niego żelazo siarczkiem amonu (glin wobec kwasu winowego pozostał w rozczynie). Po 24 godzinach wydzielony osad siarczku żelaza zebrany na sączku, wymyty wodą rozpuszczono w kwasie chlorowodowym, wydalono z rozczynu kwas siarkowodowy, zaprawiono kwasem azotowym i wydzielono w czasie gotowania żelazo amoniakiem. W ten sposób otrzymany czysty wodnik żelazowy, wymyto na sączku wodą gorącą, wysuszono silnie i wyżarzono w tyglu platynowym. Po odjęciu ciężaru tygla i popiołu sączka przybytek oznaczał czysty niedokwas żelaza znaleziony w odważonéj ilości wody.

Aczkolwiek w toku niniejszego rozbioru wód mineralnych posługiwano się ściśle metodami podanemi przez Dra Remig. Freseniusa w dziele: *„Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse"*, mimo wysokiéj zalety, jaką im należy przypisać, odstąpiono nieco przy oznaczaniu żelaza od metody podanéj przez Dra Freseniusa, a to z ważnego powodu, który pomijano często przy oznaczaniu żelaza.

Dr. Fresenius poleca w przesączu pochodzącym od kwasu krzemowego wydzielić żelazo wraz z glinem, amoniakiem. Jednakowoż wiadomo, iż amoniak wobec ciał organicznych (t. j. przy większéj tychże ilości w wodach mineralnych) nie jest w stanie dokładnie wydzielić żelaza w odmianie wodnika żelazowego. Przekonano się o tém naocznie przy rozbiorze wody ze zdroju *a*: postępując bowiem metodą Dra Freseniusa, w przesączu I, II, w którym miano wydzielić manganez siarczkiem amonu, w miejsce osadu cielistego (MnS) otrzymano osad barwy czarnéj siarczku żelaza, nie wydzielonego poprzednio dokładnie amoniakiem. Osad zebrano na sączek, rozpuszczono w kwasie chlorowodowym i strącono żelazo amoniakiem. Po wysuszeniu i odważeniu pozostała nadwyżka obliczona na niedokwas żelaza wynosiła 0·00317 na 2357 grm. wody; doliczono ją do piérwotnéj wagi niedokwasu żelaza. Znaczna to przecież ilość niedokwasu żelaza, aby miano ją pominąć, lub przyjąć ją za manganez, gdzie trudno było nawet najczulszémi odczynnikami wykryć choćby ślady manganezu. Dlatego przy oznaczaniu żelaza w czterech innych wodach odstąpiono nieco od metody Dra Freseniusa, a postępowano w sposób powyżéj opisany.

δ) Oznaczenie niedokwasu wapniu.

Przesącz pochodzący od niedokwasu żelaza, a naznaczony przez α i β, zaprawiono celem wydzielenia wapna amoniakiem i szczawianem amonowym w małym nadmiarze. Ciecz wraz z wydzielonym osadem pozostawiono 12—24 godzin na ciepłém miejscu. Po dokładném wydzieleniu się osadu odsączono (α) ostrożnie bez naruszenia osadu, który wymyty dokładnie gorącą wodą przez dekantacyję zebrano na ten sam sączek; a w celu oddzielenia go od małéj ilości magnezyi, strąconéj wraz z wapnem, rozpuszczono go w kwasie chlorowodowym. W przesączu, po zobojętnieniu go amoniakiem, wydzielono powtórnie wapno szczawianem amonowym. Osad szczawianu wapniowego zebrano na sączek, wymyto dokładnie wodą gorącą, przesącz β złączono z α. Po wysuszeniu osadu i dokładném oddzieleniu go od sączka, żarzono go lekko w tyglu platynowym dla zamienienia w węglan wapniowy; sączek zaś spalono na przykrywce tygla; z ilości węglanu wapniowego obliczono niedokwas wapniu w odpowiedniéj ilości wody. Dla przekonania się, czy szczawian wapniowy dokładnie zamieniono wśród żarzenia w węglan wapniowy, żarzono tenże ostatni na silnym ogniu (pod miechem) tak długo, dopóki ostatnie dwa odważenia nie zgadzały się z sobą zupełnie. Tą drogą otrzymana ilość niedokwasu wapniu była prawie zgodną z ilością niedokwasu, otrzymaną z węglanu wapniowego przez obliczenie.

ε) Oznaczenie niedokwasu magnu.

Odsącz α i β od szczawianu wapniowego wyparowano w misce platynowéj do suchości, wyżarzono następnie dla wydalenia soli amonowych.

Pozostałość rozpuszczono w kilku kroplach kwasu chlorowodowego, odsączono, popłukując dokładnie miskę i sączek wodą przekroploną. W odsączu wydzielono magnezyję amoniakiem i fosforanem sodowym. Osad

fosforanu magnowo-amonowego zebrany na sączek, wymyty dokładnie wodą amonijakalną (1 : 3), wysuszony i przez wyżarzenie w tyglu platynowym zamieniony w pyrofosforan magnowy, odważono; po strąceniu ciężaru tygla i popiołu sączka z ilości pyrofosforanu magnowego obliczono ilość magnezyi (MgO).

5)

	W o d a z e				
	zdroju *a*	zdroju *b*	zdroju *c*	zdroju *d*	zdroju *e*
Kwasu krzemowego . .	0·01082 grm.	0·01845 grm.	0·01126 grm.	0·01043 grm.	0·04944 grm.
Niedokwasu baru . . .			0·000386 „		
„ żelaza . .	0·019725 „	0·011981 „	0·021686 „	0·00446 „	0·01886 „
Węglanu wapniowego .	0·41685 śred.	0·54901 „	0·299420 „	0·27092 „	0·299875 „
I. Niedok. wapniu z węglanu wapniowego . .	0·23185 grm.	0·30028 „	0·165790 „	0·15194 „	0·16579 „
II. Niedok. wapniu przez wyżarzenie . . .	0.230436 „	0·307444 „	0·169556 „	0·15148 „	0·17007 „
Pyrofosforanu magnowego	0·200173 „	0·20436 „	0·115814 „	0·11263 „	0·22103 „
Niedokwasu magnu . .	0·07213 „	0·07364 „	0·041709 „	0·04058 „	0·07983 „

Wypadki obliczono na 1000 części wody.

e) Oznaczenie kwasu węglowego wolnego i połączonego.

Kwas węglowy oznaczono sposobem Bunsena. W tym celu odważoną flaszkę, w któréj się znajdował niedokwas wapniu (0·5—1 grm.), otrzymany przez dokładne wyżarzenie węglanu wapniowego, wypełniono przy samym zdroju badaną wodą po szyjkę, zakorkowano szczelnie i pozostawiono dłuższy czas w pracowni chemicznéj, chroniąc od przystępu powietrza atmosferycznego. Wydzielony osad węglanu wapniowego zebrano na sączek, o ile możności wśród zatamowanego przystępu powietrza, wymyto wodą, i osad wraz z sączkiem włożono do przyrządu Bunsena, który wraz z kwasem chlorowodowym, wypełniającym bańkę aparatu, odważono dokładnie. Przez wpuszczenie kwasu chlorowodowego do kolbki wydalono bezwodnik węglowy, a po powtórném ogrzaniu cieczy prawfe do zagotowania i oziębieniu, przepuszczono strumień powietrza atmosferycznego dla wydalenia reszty bezwodnika węglowego. Po odważeniu, ubytek przypadał na kwas węglowy połączony i wolny w ilości zawartéj w flaszcze.

Odciągnąwszy następnie od całkowitéj ilości kwasu węglowego ilość tegoż tworzącą z zasadami węglany obojętne, i kwas węglowy tworzący z węglanami rozpuszczalne dwuwęglany, otrzymano kwas węglowy istotnie wolny.

6)

	W o d a z e		
	zdroju *a*	zdroju *b*	zdroju *c*
Całkowita ilość kwasu węglowego . .	3·58880 grm.	5·26003 grm.	2·94552 grm.
Kwas węglowy tworzący węglany oboj.	1·057906 „	2·226833 „	0·9506957 „
Kwas węglowy tworzący dwuwęglany .	1·057906 „	2·226833 „	0·9506957 „
Kwas węglowy istotnie wolny . .	1·472988 „	0·806364 „	1·0493043 „

Wypadki obliczono na 1000 części wody,

f) Oznaczenie niedokwasu potasu i niedokwasu sodu.

500 gram. wody zdrojowéj gotowano dłuższy czas ze świéżo przygotowaném mlékiem wapienném, wolném od potasowców. Ciecz odsączono, a osad na sączku zebrany wymyto dokładnie wodą gorącą. W odsączu zagęszczonym przez odparowanie wydzielono wapno i magnezyję amoniakiem, węglanem i szczawianem amonowym. Przesącz odparowano w misce platynowéj do suchości, wyżarzono celem wydalenia soli amonowych i zniszczenia ciał organicznych. Pozostałość rozpuszczono w małéj ilości wody, a po odsączeniu wydzielono resztki wapna i magnezyi amoniakiem i węglanem amonowym. Przesącz odparowany do suchości i wyżarzony z chlorkiem amonu dla zamienienia węglanów w chlorki, rozpuszczono powtórnie w wodzie, odsączono, a po dodaniu kilku kropel

kwasu chlorowodowego do odsączu odparowano w misce platynowéj, poprzednio odważonéj, do suchości, prażono lekko i odważono. Tym sposobem otrzymano całkowitą ilość potasowców w odmianie chlorków, jak wskazują liczby pod 7.

Odważone chlorki rozpuszczono następnie w wodzie przekroplonéj, a czysty rozczyn, oddziaływający obojętnie na papiérki lakmusowe, zaprawiono w nadmiarze cztérochlorkiem platynowym i odparowano w łażni wodnéj do suchości. Pozostałość oblano wyskokiem 80%. Po kilkogodzinném postaniu wydzielony osad chlorydu platyniano-potasowego, barwy żółto-cytrynowéj, zbadany dokładnie pod mikroskopem, zebrano na mały, poprzednio odważony, sączek. Z ilości chlorydu platyniano-potasowego wysuszonego w ciepłocie 110° C. i odważonego obliczono ilość chlorku potasu, a po odjęciu téjże od całkowitéj znanéj summy chlorków znaleziono ilość sodu. Z chlorku zaś potasu i chlorku sodu obliczono ilość potasu i sodu, a z téj niedokwas potasu i sodu w odważonéj ilości wody.

W sposób powyżéj opisany oznaczono niedokwas potasu i sodu w zdroju a, b, c; w dwóch zaś innych zaniechano oznaczenia potasowców, przekonano się bowiem z trzech oznaczeń, iż głównym składnikiem z pomiędzy potasowców jest sód.

7)

	W o d a z e		
	zdroju *a*	zdroju *b*	zdroju *c*
potasowców jako chlorków	3· 2040 grm.	7·74000 grm.	3·16313 grm.
chlorydu platyniano-potasowego . . .	0·907000 „	1·788000 „	0·84801 „
chlorku potasu . .	0·276699 „	0·545466 „	0·258703 „
potasu	0·1451118 „	0·28728 „	0·13569 „
niedokwasu potasu	0·173770 „	0·34604 „	0·166013 „
chlorku sodu . .	2·9263301 „	7·194554 „	2·904452 „
sodu	1·151143 „	2·823701 „	1·142452 „
niedokwasu sodu .	1·551541 „	3·814554 „	1·539828 „

Wypadki obliczono na 1000 części wody.

Obliczenie otrzymanych wypadków i zespolenie połączeń na 1000 części wody.

	Woda ze zdroju *a*		Woda ze zdroju *b*		Woda ze zdroju *c*	
A) Części stałe:						
a) chlorek potasu.						
Ilość potasu według 6,	0·1451118		0·287280		0·135690	
łączy chloru	0·1315872		0·258186		0·123013	
tworząc chlorku potasu		0·276699		0·545466		0·258703
b) Chlorek sodu.						
Ilość chloru według 4,	0·641826		1·563075		0·657730	
chlor złączony z potasem	0·1315872		0·258186		0·123013	
pozostały chlor	0·5012388		1·304886		0·534770	
łączy sodu	0·3309412		0·846370		0·346860	
tworząc chlorku sodu		0·841180		2·151260		0·881630
c) Węglan sodowy.						
Ogóln. ilość sodu wedł. 6,	1·151143		2·830701		1·142452	
z téj chlor spotrzebował	0.3309412		0·846370		0·346860	
reszta sodu wynosi	0·8202018		1·98390		0·795520	
téj odpow. ilość nied. sodu	1·054450		2·673955		1·072319	
w połącz. z kwasem węgl.	0·784495		1·897680		0·761001	
tworzy węgl. sodowego		1·889940		4·57160		1·833320
d) Węglan wapniowy.						
Wapna według 5,	0·233436		0·307450		0·167670	
łączy kwasu węglow.	0·183410		0·241560		0·131945	
i tworzy węglanu wapn.		0·416850		0·549010		0·299875

e) Węglan magnowy.						
Ilość ndk. magnu wod. 5,	0·C72130		0·07364		0·041709	
połączona z kwas. węgl.	0.079310		0·081004		0·045879	
tworzy węglan. magnow.		0·151470		0·1546440		0·087588
f) Węglan żelazawy.						
Ilość ndokwasu żelaza 5,	0.019725		0·011981		0·021686	
zamieniona na ndkwasek	0.01750		0·010782		0·019540	
łącząc kwasu węglowego	0.010691		0·006589		0·011760	
tworzy węglanu żelazaw.		0·028190		0·0173710		0·031480
g) Węglan barowy.						
Ilość ndkwasu baru						
łącząc kwasu węglow.						0·000386
tworzy węglanu barow.						0·000496
h) Kwas krzemowy.		0·01082		0·01845		0·011260
Części stałych ogólem		3·615149		8·006580		3·404352
B) C z ę ś c i l o t n e.						
Ogólna ilość kw. węgl.	3.58880		5·26003		2·94552	
dla niedo- kwasu { sodu	0.784495		1·897680		0·761001	
wapniu	0.183410		0·241560		0·131945	
magnu	0.079310		0·081004		00·45879	z BaO.
sku żelaza	0.010691		0·006589		0·011760	0·0001107
zatém pozostaje	2.530894		3.033197		1·9948243	
z tego potrzeba do u-						
tworzenia dwuwęglanu		1·057906		2·226833		0·945520
Kwasu węglowego isto-						
tnie wolnego		1·472988		0·806364		1·0493043

8)

Zestawienie części składowych w 1000 grm. wody.

Połączenie kwasu węglowego z zasadami obliczone jako węglany obojętne.			
Części stałe	w zdroju *a*	w zdroju *b*	w zdroju *c*
Chlorku potasu . . .	0·276699 grm.	0·545466 grm.	0·258703 grm.
Chlorku sodu	0·841180 „	2·151260 „	0·88163 „
Węglanu sodowego . .	1·88994 „	4·571600 „	1·83332 „
Węglanu barowego . .			0·000406 „
Węglanu wapniowego	0·416850 „	0·549010 „	0·299875 „
Węglanu magnowego .	0·151470 „	0·154644 „	0·087588 „
Węglanu żelazawego .	0·028190 „	0·017371 „	0·031480 „
Kwasu krzemowego .	0·010820 „	0·018450 „	0·011260 „
Ogólna ilość części stałych	3·615149 „	8·007801 „	3·404352 „
Ilość tychże otrzymamana przez odparowanie według 3. .	3·635450 „	8·116580 „	3·459650 „
Części lotne.			
Kwasu węglowego w połączeniu z węglanami tworzącego dwuwęgl.	1·057906 „	2·226833 „	0·955520 „
Kwasu węglowego istotnie wolnego . . .	1·472988 „	0·806364 „	1·0493043 „

10) Wypadki rozbioru obliczone na 1000 części wody.

	ze zdroju *d.* (nad zdrojem *c.*)	ze zdroju *e.* (nad zdrojem *a.*)
Kwasu krzemowego	0·01043 grm.	0·04944 grm.
Chloru	0·267723 „	0·317467 „
Niedokwasu wapniu	0·151710 „	0·16579 „
Niedokwasu magnu	0·04058 „	0·07983 „
Niedokwasu żelaza	0·00446 „	0·01886 „
Zespolenie powyższych wypadków obliczone na 1000 części wody.		
Chlorku sodu	0·441125 grm.	0·522310 grm.
Węglanu sodowego	0·778040 „	0·778440 „
Węglanu wapniowego . . .	0·270920 „	0·299875 „
Węglanu magnowego . . .	0·085210 „	0·167643 „
Węglanu żelazawego . . .	0·006470 „	0·027160 „
Kwasu krzemowego	0·010430 „	0·049440 „
Części stałych	1·592195 „	1·850828 „
Ilość tychże otrzymana przez odparowanie	1·618695 „	1·949030 „
Ciężar gatunkowy	1·0018	1·0024 „
Ciepłota	12°43 C.	11°8 C.

9) Zestawienie porównawcze wody wys-

Części składowe obliczone

Miejsce, nazwisko autora, zdrojów	Ciepłota	Ciężar gatunkowy	Części lotne: Kwas węglowy α [1])	Części lotne: Kwas węglowy β [2])	Części stałe: Węglan sodowy	Węglan barowy	Węglan wapniowy	Węglan żelazawy	Węglan magnowy
Wyssowa Zdrój *a*. Trochanowski 1878/9.	9°8 C.	1·0043	1·0579	1·4729	1·88994		0·41685	0·02819	0·15147
Wyssowa „ *c*. Trochanowski 1878/9.	11°6 C.	1·0042	0·95552	1·0494	1·83332	0·000469	0·299875	0·03148	0·08759
Żegiestów, Aleksandrowicz			0·79562	2·96504	0·04085	0·00247	1·09904	0·03948	0·51039
Krynica, Zdrój główn., Aleksandr. 1858.	7°8 C.	1·00314	0·757539	2·45074	0·19543	0·00196	0·389326	0·028815	0·09919
Szczawnica, Zd. Szym. Prof. Dr. Stopczański.	10°8 C.	1·0027	0·57396	1·8869	0·77743		0·44788	0·018919	0·09876
Wyssowa, Zdrój *b*. Trochanowski . .	11°6 C.	1·0088	2·2269	0·8064	4·5716		0·54901	0·01738	0·15464
Szczawnica Zdrój Magdaleny (Prof. Dr. Stopczański. 1861.)	11°4 C.	1·0103	2·0919	1·4025	4·22249		0·422198	0·00572	0·358277
Szczawnica „ Waleryi (Prof. Dr. Stopczański. 1861.)	11°1 C	1·0054	1·21099	2.0228	2·0228		0·56142	0·01420	0·27028
Szczawnica „ Szczepana (Prof. Dr. Stopczański. 1861.)	9°2 C.	1·0054	1·22409	2·0775	2·1444		0·54229	0 00789	0·218221
Selters — Kastner .	13°5 R.	1·0056		22·70	8·02		2·42	0·10	2·20
Salzbrunn — Fischer Struve. 1850. .	6°7 R.			21·27	11·47		2·63	0·09	1·30
Gisbübel — Schneider. 1862.	8° R.		3·67	19·88	5·62		1·69	0·03	1·11
Weilbach 1861. (źr. sodowe)	18°75 C.	1·0025	4·89	2·86	9·60		0·98	0·03 | 0·05 MnO	0·72
Ems — Kesselbrunnen. Fresenius 1857.	46°25 C.	1·0031	7·18	8·84	16·02		1·64 B.S.	0·62	1·23
Luhaczowice Ferstl. 1853.	6°7 R.	1·0068	15·68	38·17	30·29		6·10	0·15	0·55

[1]) Kwas węglowy w połączeniu z węgl. tworzący dwuwęglany.
[2]) Kwas węglowy istotnie wolny.

sowskiéj z innemi wodami mineralnemi.

na 1000 grmów wody.

Części stałe										
Węglan litowy	Chlorek sodu	Chlorek potasu	Jodek sodu	Bromek sodu	Siarkan sodowy	Fosforan glinowy	Kwas krzemowy	Istoty organiczne	Razem	Kwasy organiczne
	0·84118	0·27669					0·01082		3·61515	
	0·88163	0·258703					0·01126		3·4044	
0·00782 MnO.	0·00367				0·00904 KO.	0·00556		ślad	1·78901	*A*. But. *Pr*. NaO. 0·00131
0·001231 LiO.	1·015278				0·00145 0·0075 KO.	0·09386	0·06678	0·03595	1·86169	NaO. *Pr*. *A* But. 0'003332
	0·836466	0·04266	0 000694	0·00219	0·00792		0·029260	0 07525	2·3459	
	2·15126	0 545460	Ślady według rozb. jakościow. Aleksandrowicza				0·01845		8·00781	
	4·615753	0·09154	0·001617	0·008502	0·00227		0·020143	0·27154	10·0406	
	1·944804	0·082041	0·000669	0·003322	0·00575		0·02405	0·112314	5·0475	
	1·966536	0·017033	0·001467	0·002885	0·00829		0·019671	0·20239	5·1844	
	13·54	0·38		ślad	0·34	ślad	0·32		36·58	Na 10.000 gran. wody.
	1·46				5·18	ślad	0 34	1·77	24·21	
	0·24				1·29	0·11	0·68	0·02	11·28	
	12·59		0·0001	0·0070	2·24	0·03	0·12		26·69	
	10·42		ślad	ślad?	0·01	0·48	0·48		28·01	
	30·64	2·34	0·17	0·33		0·05	0·052		71·39	

Ostateczne wnioski wyprowadzone z niniejszego rozbioru.

Jeżeli przypatrzymy się tabeli pod cyfrą 9) przekonać się możemy po piérwsze: iż wszystkie wody wyssowskie pod względem składu chemicznego są do siebie bardzo zbliżone, szczególnie zaś zdrój *a* i *c*, *d* i *e*, wyróżniającym się tylko jest zdrój *b*; wszystkie bowiem zawiérają tesame składniki tylko w odmiennéj nieco ilości; powtóre wody wyssowskie, o ile niniejszy rozbiór wykazuje, spokrewnione są ze zdrojami szczawnickiémi, szczególnie zaś zdrój *b*; a zdroje *a*, *c* i *e*, ze względu na ilość węglanu żelazawego, także z Żegiestowem i Krynicą (zdr. głównym). Ilość składników stałych w wodach wyssowskich dochodzi od 2 grm. do 8·3 grm. na 1000 części wody, przeważającym zaś składnikiem, jak i w wodzie szczawnickiéj, jest chlorek sodu i węglan sodowy; ilość bowiem ostatniego dochodzi, jak n. p. w zdroju *b*, do znakomitéj cyfry 4·6 grm., przewyższając w tym względzie wszystkie zdroje szczawnickie, w których największa ilość węglanu sodowego wynosi 4·2 grm. (w zdroju Magdaleny), jakotéż i inne zagraniczne zdroje n. p. Luhaczowice (3.09) składem chemicznym zbliżone do wody wyssowskiéj.

Zwiększona ilość chlorku sodu zasługuje tylko w zdroju *b* na szczególniejszą uwagę, nadając téjże wodzie przy wygórowanéj ilości węglanu sodowego smak słono alkaliczny.

Ilość węglanu wapniowego i magnowego w wodzie wyssowskiéj w stosunku do ilości składników stałych zdaje się być umiarkowaną i jest znacznie mniejszą od ilości tychże składników w wodzie szczawnickiéj i krynickiéj.

Jedyna różnica, jaka zachodzi między zdrojami wyssowskiémi, a szczawnickiémi, polega na odmiennéj ilości węglanu żelazawego i kwasu węglowego istotnie wolnego.. Ze względu na węglan żelazawy zdroje wyssowskie stoją daleko wyżéj od szczawnickich; najmniejsza bowiem ilość węglanu żelazawego znaleziona w wodzie wyssowskiéj (0·018) prawie wyrównywa największéj ilości znalezionéj w zdroju Szymona (0·019), i w tym jedynie względzie zdroje wyssowskie przewyższają Krynicę, a niemal wyrównywają Żegiestowowi.

Co się tyczy kwasu węglowego, istotnie wolnego, to wody wyssowskie są uboższe od szczawnickich i innych, aczkolwiek odmiennych co do składu. Jednakowoż, jeżeli kwas węglowy istotnie wolny, zawarty w ilości jednego grama na 1000 części wody, nadaje téjże cechę silnéj szczawy, ośmielę się zdrój *a* i *c* poczytać za szczawy alkaliczno-żeleziste, zdrój zaś *b* uboższy w węglan żelazawy i kwas węglowy istotnie wolny a bogaty w chlorek sodu i węglan sodowy za wodę alkaliczno-solną.